

L11 ANSWER 4 OF 9 JAPIO COPYRIGHT 1999 JPO and Japio
AN 95-130712 JAPIO
TI METHOD FOR ETCHING PT-BASED ALLOY
IN KINOSHITA KEIZO
PA NEC CORP, JP (CO 000423)
PI JP 07130712 A 19950519 Heisei
AI JP 93-274220 (JP05274220 Heisei) 19931102
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 95, No.

IC ICM (6) H01L021-3065
ICS (6) H01L021-28; (6) H01L021-28
CC 42.2 ELECTRON - Solid state component
12.5 METAL - Working
CT R004 COMMON - Plasma

AB PURPOSE: To make it possible to form an almost vertical side wall in cross section without a contamination reattached on the side wall in a treatment

step, by etching a Pt-based alloy on a workpiece in chloride-based gas plasma while the workpiece is heated at least to 350.degree.C or above. CONSTITUTION: In an etching system, an inner heater 3 is provided in a board 2 in an etching chamber 1. The temperature is kept at about 400.degree.C with the pressure kept about 1.times.10-6Torr by discharging with a vacuum pump. A Pt-based alloy 4 on a workpiece 6 has an SiO2 pattern 5 with a thickness of 1.mu.m and a diameter of 0.3 to 5.mu.m on the face. The workpiece 6 is mounted on the board 2 and a high-frequency wave is applied between the board 2 and an anode plate 7. In addition a gas supplying tube 8 for the surface of workpiece 6 is provided around

the board 2, and a necessary quantity of chlorine gas is supplied through the gas tube 8 to the chamber 1.

L7 ANSWER 4 OF 10 WPIDS COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD
AN 95-218880 [29] WPIDS
DNN N95-171652 DNC C95-101106
TI Platinum alloy etching for semiconductor devices e.g. capacitors, magnetic

heads etc., - involves heating of alloy film to begin with dry etching process.

DC L03 T03 U11
PA (NIDE) NEC CORP
CYC 1

PI JP 07130712 A 950519 (9529)*
ADT JP 07130712 A JP 93-274220 931102
PRAI JP 93-274220 931102
IC ICM H01L021-3065
ICS H01L021-28

AB JP07130712 A UPAB: 950727
The etching method employs reactive ion milling technique which uses CCl4 gas as its main etchant. The etching ray goes up beyond 350 degree centigrade beyond which, the alloy film is heated. When the platinum

alloy is being heated and etched, it is covered with a SiO2 layer, which acts as

a mask film. This mask film has the required pattern shape, to which the underlying platinum alloy film is to be etched.

USE/ADVANTAGE - For use in production of barrier metal layers, electrodes etc. Enables etching process to form precise detailed patterns. Involves no re-adhesion of alloy film to mask film side wall part.

Effects

large improvement in through-put.

Dwg. 3/3
FS CPI EPI
FA AB
MC CPI: L04-C07B; L04-C10E; L04-C16
EPI: T03-A04A1E; U11-C05F6; U11-C05G1B; U11-C07C2

NE

- etch Pt alloy in CCl4
with T > 350°C

- heat Pt

- etch Pt in Cl2 plasma with
wafer heated to T > 350°C to

improve etch profile

102-20,29

very thick

103-(1-5,8-9,13,18-19,33)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-130712

(43) 公開日 平成7年(1995)5月19日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3065				
21/28	F	7376-4M		
	3 0 1 Z	7376-4M		
			H 0 1 L 21/ 302	J
				F
			審査請求 有	請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-274220

(22) 出願日 平成5年(1993)11月2日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 木下 啓藏

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

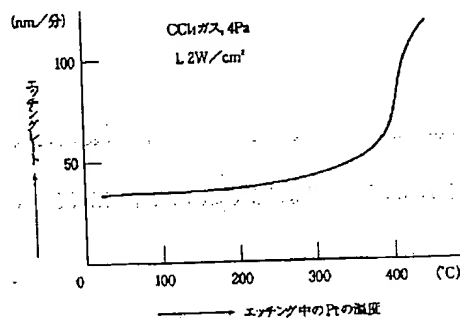
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 Ptを主成分とする合金のエッチング方法

(57) 【要約】

【目的】 Ptを主成分とする合金をドライエッチングによって微細加工する際に、マスク側壁への再付着をなくし、加工断面がほぼ垂直な側壁を有する断面形状に加工するためのエッチング方法を提供する。

【構成】 C1を含むガスとしてCCl₄ガスを用いた反応性イオンエッチングにより、Ptのエッチングレートは350℃程度から上昇した。また、耐熱性を有するSiO₂のマスクパターンを形成したPt薄膜を350℃でエッチングを行い、マスクパターン側壁へのPtの再付着がなく、ほぼ垂直(約85度)の側壁角度を有する微細パターンを形成することができた。これにより、本エッチング方法は、半導体デバイスや薄膜磁気ヘッドのような各種の薄膜デバイスの製造に利用可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ptを主成分とする合金を形成した試料の温度を少なくとも350℃以上に加熱しながら塩素を成分として含むガス雰囲気中でエッチングすることと特徴とするPtを主成分とする合金のエッチング方法。

【請求項2】 前記試料の温度を350℃以上に昇温してエッチングする際に、前記温度域において安定な断面形状を保ち得る無機物もしくは有機物をマスク材料として用いることを特徴とする請求項1記載のPtを主成分とする合金のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Ptを主成分とする合金のエッチング方法に関し、特に半導体デバイス、薄膜キャパシタデバイス、薄膜磁気ヘッドなどの薄膜デバイスにおいて、バリアメタルや電極として用いられているPtを主成分とする合金のエッチング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、Ptを主成分とする合金をエッチング処理するには、主にアルゴン・イオンビーム照射によるスパッタエッチングが行われてきた。これは、プラズマによりイオン化したアルゴンガスを電界下で加速し、固体試料に照射するときに試料表面で起こるスパッタリング現象をエッチングとして利用するものであって物理的エッチングといえる。通常、アルゴン・イオンミリングの条件は、アルゴンガス圧 4×10^{-4} Torr、イオン加速電圧500V、イオン電流密度0.6mA/cm²、イオンビーム入射角は0〜45度の範囲内に設定され、そのエッチングレートとしては、40〜50nm/分程度である。また、特開昭62-92323号公報に開示されているように、塩素系ガスを主成分とするガスを用いたドライエッチング方法も提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したアルゴン・イオンによるPtを主成分とする合金のエッチング技術においては、物理的なエッチングであることから、フォトレジスト（以下、PRという）も同時にエッチングされるため、PRとPtとを主成分とする合金のエッチングの選択比が問題である。Ptを主成分とする合金とPRのエッチングレート比が約1:2であり、充分ではない。例えば、500nm厚のPtを主成分とする合金をエッチングする際には、最低でも約1μm厚の、実質的にはプロセスマージンを考慮して2μm以上の厚みの垂直なPRパターンを形成する必要がある。微細幅のマスクを形成するプロセス上に問題がある。また、エッチングレートも50nm/分程度であるため、例えば、500nmの厚みをエッチングするのに約10分間ほど要するため、上述の従来技術を応用した製品は、スループットが上らず製品価格が高くなるという欠点がある。

【0004】さらに、最も問題となるのは、加工された

Ptを主成分とする合金の断面形状である。ここで、図2(a)に示すような、直径0.3μmから5μm程度の円形断面を持ったPRパターンで、この従来技術のエッチング方法を適用すると、基板に対して垂直方向からイオンを照射した際には、エッチングされたPtがマスク側壁に再付着するため、加工を継続するに従ってマスク側壁へ王冠状に再付着物が堆積し、最終的にマスクを剥離した後では、図2(b)に示すように、円錐形の電極に王冠を載せたような形状にエッチングされる。すなわち、Ptの断面形状としては台形に角が生えたような形状となる。このため、狭いパターンでは基板面までエッチングすることができない。

【0005】この再付着を防ぐために、基板垂直方向に対して角度を持たせてイオンビームを照射した場合は、マスク側壁への再付着は防げるものの、マスク材によってはイオンビームの照射方向から影になる部分が発生し、加工後の断面が同様に円錐台状になったり、また、加工深さが深い場合には、イオンビームが底にまで到達せず、エッチングができない場合がある。

【0006】このように、アルゴン・イオンビームを用いた従来技術によると、断面形状が台形となるため、半導体デバイスの薄膜キャパシタ用電極の作製プロセスに適用した場合、幅を小さくして集積度を上げていくと電極上部面積が小さくなるため、充分な電極面積が取れず、しかも、最終的には円錐形状となるため、幅1μm以下の微細化に限界があるなどの問題が発生している。

【0007】また、塩素系ガスを主成分とするガスを用いるドライエッチング方法では、反応生成物である白金塩化物がエッチング後のマスク側壁に再付着し、Ptが再付着した上述のアルゴン・イオンエッチングを行った場合と同様に、加工後の断面が円錐台状になる。さらに、マスク側壁に再付着した白金塩化物は、マスク剥離後やはり王冠状に残留し、白金電極上部に次の工程で別の薄膜を堆積する際に、王冠状に残留した白金塩化物により薄膜の連続性が損なわれる（破れる）という欠点がある。

【0008】王冠状の再付着物の除去には、例えば、青木他、91年秋季応用物理学会学術講演会講演予稿集、516ページ、9p-ZF-17、1991年に開示されているように、ウォータージェットの照射や綿棒などによる物理的な剥離が必要であり、デバイス量産性の低下、プロセス信頼性の低下が問題となっている。また、塩素を含む物質が基板表面にエッチング後も多量に残留するため、デバイス信頼性確保の観点から後処理などの工程を実施する必要があり、スループットの低下が問題である。加えて、ドライエッチング時のマスク材料としては、PRが一般に用いられているが、エッチング時の温度が350℃を超えるような場合にはPRが軟化した、炭化しやすく、微細パターンを高精度に製造することが不可能なため、マスク材料として用いることはでき

ない。

【0009】本発明の目的は、これらの課題をを解決したPtを主成分とする合金のエッチング方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のPtを主成分とする合金のエッチング方法は、Ptを主成分とする合金を形成した試料を350℃以上に加熱しながら、塩素系ガスプラズマを用いてエッチングすることにより、Ptを主成分とする合金を加工することを特徴としている。また、試料の温度を350℃以上に昇温してエッチングする際に、このエッチング温度域において安定な断面形状の保持が可能な無機物、有機物（例えば、 SiO_2 、 Si_3N_4 、ポリイミドなど）をマスク材料として用いてもよい。

【0011】

【作用】上述したように、イオンミリング法では、Ptを主成分とする合金の加工後の断面が台形状となることから、本発明者は異方性加工の可能な反応性イオンエッチング法によりPtを主成分とする合金の加工を検討した。しかしながら、単なる反応性イオンエッチング法の適用では前述のように白金の塩化物が再付着し、良好なエッチング断面形状が得られない。この問題点の原因としては、Ptを主成分とする合金のエッチング反応での反応生成物であるPtの塩化物が、塩素系ガスプラズマによるエッチング中に試料表面から効果的に取り去られず、マスク側壁に堆積してしまうということが考えられる。一般に、物質の試料表面からの脱離のしやすさは蒸気圧で示され、Ptの塩化物の室温付近での蒸気圧が、室温でエッチングが進行するSiの塩化物などと比べるとかなり低いことが予想される。この蒸気圧Pは次の式で示される。

【0012】

$$\log(P) = 0.2185(a/T) + b$$

この式は、ハンドブック・オブ・ケミストリー・アンド・フィジクス・フィフティーフォース・エディション、シー・アール・シー・プレス、1973年、D-182頁に開示されている。この経験式からPtの塩化物*

*においても、室温からの昇温によって蒸気圧が徐々に増大するはずである。従って、塩化物が生成した状況下で昇温を行えば、塩化物が蒸発することによりエッチングが進行することが期待される。

【0013】そこで、反応性エッチング装置の基板内部にヒータを組み込み、試料の温度を種々に昇温してエッチングを行った。その結果、図3に示すように、Ptを主成分とする合金試料の温度を350℃以上にするることにより、エッチングレートとして50nm/分を超える値が得られた。また、同一の装置で昇温しなかった場合は、約30nm/分であり、350℃よりさらに昇温することにより、従来技術のイオンビームエッチングの場合よりも高いエッチングレートが得られることが判った。

【0014】

【実施例】次に、本発明について図面を参照して説明する。図1は、本発明の一実施例を実現するためのエッチング装置を示す断面図である。図1(a)において、エッチング装置のエッチングチャンバ1内の基板2内部にヒータ3を装着するとともに、真空ポンプ（図示せず）により 1×10^{-6} Torr程度まで排気し、基板2全体の温度を約400℃に保持されている。そして、基板2上には、図1(b)に示すように、Ptを主成分とする合金4（今回は純Ptを利用）に厚さ1μm、直径0.3から5μmの SiO_2 パターン5を形成した試料6が装着され、陽極板7との間に高周波が印加される。さらに、基板2の周囲には試料表面にガス供給用のガス導入管8が設けられ、このガス導入管8介して外部からチャンバ1内に必要量の塩素系ガスが供給されるように構成されている。

【0015】このように構成されたエッチング装置を準備し、塩素系ガスとして CCl_4 を流した状態で所定の高周波を印加してプラズマを発生させ、反応性イオンエッチングを行った。ここで、代表的なエッチング条件を次の表に示す。

【0016】

【表1】

CCl ₄ 流量	30.0 SCCM
ガス 圧 力	4 Pa
高周波投入電力密度	1.2 W/cm ²
エッチング時の試料温度	400 °C

【0017】表1に示したエッチング後、試料6をエッチングチャンバ1から取り出し、 SiO_2 パターン5を※50 ※剥離した後、触針式段差計を用いてPtを主成分とする合金4のエッチング量を測定した。この結果、エッチン

5
グレートとして約80nm/分が得られた。これは、従来技術のアルゴン・イオンビームエッチングの約1.5倍のエッチングレートであり、また、試料温度を25℃に設定した以外は、表1と全く同様の条件で反応性イオンエッチングを行った場合に比べて約2.5倍であった。

【0018】また、エッチング前後のパターン変換差の問題についても、走査型電子顕微鏡による観察によると、例えば、図2(a)示すように、直径約0.3μmのSiO₂マスクパターンに対し、本実施例の方法を適用した場合、図2(c)に示すように、ほぼ垂直(約85度)の側壁角度を有するパターンが得られ、パターン変換差がほとんどないことが確認された。さらに、反応生成物の再付着も認められず、従来よりも大きな上面積を有するPt電極パターンを形成することができた。

【0019】なお、本実施例に用いたPtを主成分とする合金の組成およびエッチング条件はその一例である。また、本実施例では塩素系ガスとしてCCl₄のみを用いた例のみについて言及したが、他の塩素系ガスを用いてもよく、塩素系ガスにアルゴンなどの不活性ガスや水素などの還元性ガス、さらには、C1O化合物形成を狙って酸素を混合したものを用いてもよい。

【0020】また、エッチング方法として反応性イオンエッチング法を用いた例を示したが、電子サイクロトロン共鳴(ECR)、ヘリコン波、マイクロ波、マグネロンなどの高密度プラズマ生成手法を用いた場合には、さらに高いエッチングレートが得られる。本実施例では、マスク材料としてSiO₂を用いた場合について説明したが、図3に示すように、350℃以上の温度域において安定機能するマスク材料として、他の無機物(例

例えば、Si₃N₄、Al₂O₃など)や、有機物(例えば、ポリイミドなど)を用いてもよい。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のエッチング法を用いることにより、Ptを主成分とする合金の反応性イオンエッチングが可能となる。その結果、エッチングレートが小さいという従来の方法の問題点を解決し、デバイス製造時のスループットの大幅な向上が可能となる。さらに、従来のエッチング方法では困難であったPtを主成分とする合金を矩形断面を持つ、再付着物の無いパターンに加工することが可能となり、幅1μm以下の微細加工が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を実現するためのエッチング装置を示す断面図である。

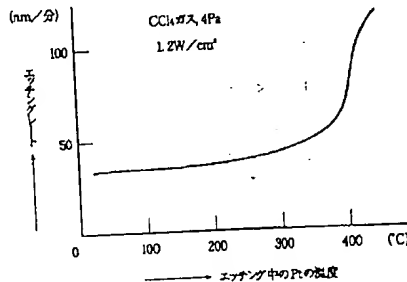
【図2】本発明の方法と従来の方法によるパターン変換差を示す図である。

【図3】Ptを主成分とする材料を昇温してエッチングを行った際のエッチングレートと試料温度との関係を示す図である。

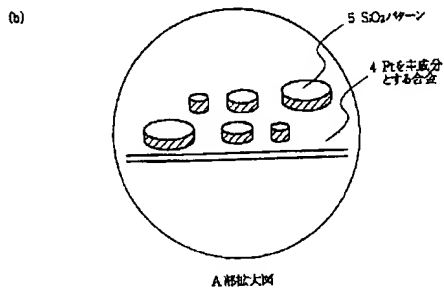
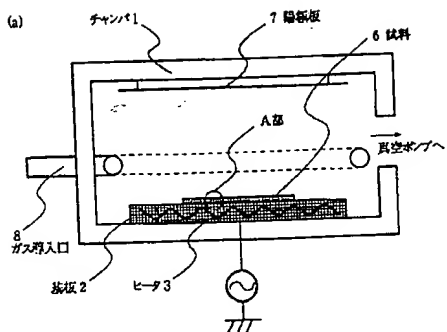
【符号の説明】

- 1 エッチングチャンバ
- 2 基板
- 3 ヒータ
- 4 Ptを主成分とする合金
- 5 SiO₂パターン
- 6 試料
- 7 隔壁板
- 8 ガス導入管

【図3】



【図1】



【図2】

